




**PREPARATION OF TERT. AMINE**

Patent number: JP6211754  
Publication date: 1994-08-02  
Inventor: HERUBERUTO MIYURAA  
Applicant: BASF AG  
Classification:  
- international: C07C209/16; C07C209/00; (IPC1-7):  
C07B61/00; C07C211/03; B01J23/86;  
C07C209/16; C07C211/08  
- european: C07C209/16  
Application number: JP19930225793 19930910  
Priority number(s): DE19924230554 19920912

Also published as:

 EP0588192 (A1)  
 US5925793 (A1)  
 DE4230554 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6211754

Abstract of corresponding document: **US5925793**

A process for the preparation of dialkylamines of the general formula I, in which R1, R2, and R3 denote C1-C12 alkyl, by the reaction of a dialkylamine of the general formula II in which R1 and R2 denote C1-C12 alkyl, with alcohols R3-OH in the presence of a (copper chromite/alkaline-earth metal chromite)-containing hydrogenation/dehydrogenation catalyst, in which the reaction is carried out in the liquid phase over a fixed bed catalyst in the presence of the water formed during the reaction at temperatures ranging from 180 DEG to 210 DEG C. and pressures ranging from 40 to 120 bar.

.....  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211754

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

|                          |       |         |     |        |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>2</sup> | 識別記号  | 序内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 211/03           |       | 9280-4H |     |        |
| B 0 1 J 23/88            | X     | 8017-4G |     |        |
| C 0 7 C 309/16           |       |         |     |        |
| 211/03                   |       | 9280-4H |     |        |
| // C 0 7 B 81/00         | 3 0 0 |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-225783

(22)出願日 平成 5 年(1993) 9 月10日

(31)優先権主張番号 P 4 2 3 0 5 5 4, 3

(32)優先日 1992年 9 月12日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ  
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー  
フェン カールーボッシュェーストラッセ  
38

(72)発明者 ヘルベルト ミュラー

ドイツ連邦共和国 フランケンタール カ  
ロシュトラッセ 53

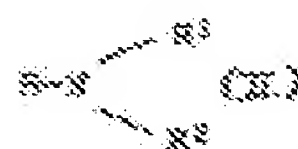
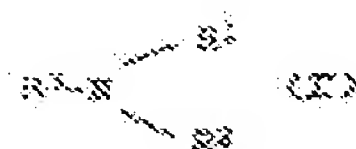
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 3級アミンの製法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ジアルキルアミンとアルコールをよりのトリアルキルアミンの製法を提供する。

【構成】 式 (I) のジアルキルアミンとアルコール R<sup>3</sup>-OHとを亜クロム酸銅-アルカリ土類金属亜クロム酸塩を含有する水素化-及び/又は脱水素化触媒の存在下に反応させることにより、式 (I) のトリアルキルアミンを製造する場合に、反応を、液相で、固定床触媒に接して、反応時に生じる水の存在下に、18.0~21.0℃の温度、4.0~12.0バールの圧で実施する。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>-アルキル基を表わす)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1：

【化1】



【式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルキル基を表わす】のトリアルキルアミンを製造するに当り、一般式1

【化2】



【式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルキル基を表わす】のジアルキルアミンを亜クロム酸銅-アルカリ土類金属亜クロム酸塩を含有する水素化-脱水素化触媒の存在で、アルコールR<sup>3</sup>-OHと反応させる場合に、この反応を液相で、固定床触媒に接して、反応時に生じる水の存在下に、180～210℃の温度及び40～120バールの圧力で実施することを特徴とする、トリアルキルアミンの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、2級アミンとアルコールとを亜クロム酸銅-亜クロム酸バリウムを含有する水素化-脱水素化触媒の存在で、高めた温度及び圧力で反応させることによる、2級アミンの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】ドイツ特許（DE-A）第1498781号明細書からは、少なくとも化学当量の2級アミンとアルコールとを反応させることにより3級アミンを製造する方法が公知である。過剰のアルコールは、生じる3級アミンの選択率を劣化させる。1級アルコールの使用の際には、低い変換率及び劣悪な選択率が得られる。

【0003】米国特許（US-A）第3708539号明細書からは、アルコールと2級アミンとを、ルテニウム、オスミウム、レニウム又はテクネチウムをベースとする触媒に接して反応させることによる、液相での3級アミンの製法が公知である。この方法の欠点は、高い触媒原料費用である。

【0004】ドイツ特許（DE-A）第2838184号及び欧州特許（EP-A）第24226号明細書から、亜クロム酸銅触媒又は塩基性銅-アルミニウム炭酸塩の熱分解及び還元により製造可能な純粋な銅触媒の存在で、2級アミンとアルコールとの反応により、例えば気相反応により、ジメチルアミンと低分子アルコールとから3級アミンを製造する方法が公知である。

【0005】これら双方の方法により、例えばジメチルエチルアミンの合成を工業的に満足しうる方法で実施できるが、これらの合成は、更に改良の余地がある。双方

2

の方法には、気相反応の実施のためには、反応成分の蒸発のための比較的高いエネルギー消費を使用せねばならず、多量の水素及びガス状のジメチルアミンをその循環系内に送らねばならず、生成物、例えばジメチルエチルアミンは、多大の凝縮経費によってのみ送られた循環量から取得できるという欠点を有している。大抵、前後に接続された多段凝縮が必要である。気相でのこの方法は、比較的低い水素分圧で、水素化作用触媒のみならず、脱水素化作用触媒にも接して実施されるので、アルコールから、アルドール縮合により、収率低めるだけでなく、最終生成物中に不純物としても出現する不所望の副産物をもたらす相応するアルデヒドも生じる。エチルジメチルアミンの合成の際には、粗製流出物は、例えばアセトアルデヒドを含有する。従って、欧州特許（EP-A）第24226号明細書に記載の方法は、1次的に生じた反応生成物を最終的後処理の前に、後処理の困難性を避けるためになお特別な水素化を行なって、アセトアルデヒドを水素化してエタノールにすることを意図している。

【0006】欧州特許（EP-A）第227904号明細書から、アルカリ金属酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物及び／又はアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物の存在で、水及び銅触媒の存在下に、2級アミンとアルコールとの液相での反応により、3級アミンを製造する方法が公知である。銅触媒としては、銅-アルミニウム塩の沈殿により生じ、引続き熱的に分解される塩基性銅-アルミニウム炭酸塩が推奨される。

【0007】ドイツ特許（DE-A）第2525073号明細書には、アルコールを用いる2級アミンの液相アルキル化が記載されている。触媒として、亜クロム酸銅-触媒が使用されている。このアミノ化は、液相で、懸濁触媒に接して行なっている。反応の達成のために、反応水をその発生に応じて絶えず反応混合物から除去することが必要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、前記欠点を取り除くことを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】相応して、一般式1：

【0010】

【化3】



【0011】【式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルキル基を表わす】のトリアルキルアミンを製造する新規かつ改良法が得られ、これは、一般式11：

【0012】

【化4】





【0013】〔式中 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル基を表わす〕のジアルキルアミンを、亜クロム酸銅-アルカリ土類金属亜クロム酸塩を含有する水酸化-及び/又は脱水酸化触媒の存在で、アルコール $\text{R}^3-\text{OH}$ と反応させることにより成り、この反応を液相で、固定床触媒に接して、この反応で生じる水の存在下に、180～210℃の温度及び40～120バールの圧力で実施することを特徴とする。

【0014】本発明の方法は、次のように実施することができる：2級アミン11を、160～250℃、有利に170～210℃の温度で、一般に加圧下に、例えば40～120バール、有利に50～100バール、殊に有利に60～100バールの全圧及び10～50バールの水素分圧下に、アルコール $\text{R}^3-\text{OH}$ と反応させることができる。この反応の全圧は、反応成分の蒸気圧及び水素分圧から成る。排ガスの放出は、一般に充分に断念することができる。それというのも、本発明の方法では、異種の不活性ガスは実際に生じないからである。炉端部から、反応生成物は、位置調整されて(slideable)作動されうる受器内に連続的に取り出すことができる。この反応は、約7Kcal/モルで易発熱性である。従って、反応容器を容易に等熱性に保持することができ、ここで、反応生成物の1部分を循環ポンプを用いて予め冷却の後に、積層触媒上に戻し導入する。反応流出物は、未反応のアミン11及び未反応のアルコールを含有していてもよい。これら双方は、蒸留により除去でき、改めて、本発明の反応に使用することができる。

【0015】2級アミンとアルコールとのモル比は、一般に、0.95：1～50：1有利に0.5：1～10：1特に有利に1：1～3：1である。

【0016】この方法は、固定床触媒を用いて、有利に回分法で実施することができる。

【0017】固定床触媒を用いて次のように操作するのが有利である：反応器として、例えば垂直に配置された、冷却及び加熱のため及び反応成分の導入を可能にする通常の装置を有する円筒状容器を使用する。この反応器は、任意の形状であつてよい触媒を有してよい。しばしば、この触媒を直径3～6mm及び長さ5cmまでの棒状圧縮成形体として使用する。これは、直径3mm、高さ5mmの円筒の形に打錠されていてもよい又は、球として又は他の任意の形で使用することができる。

【0018】本発明方法の有利な1実施形では、亜クロム酸銅/亜クロム酸バリウム-触媒(そのバリウム含有率が>1重量%殊に>3重量%である)を使用する。

【0019】アミノ化に非常に好適な触媒は、酸素と共に銅3.3重量%、クロム2.7重量%及びバリウム1.1重量%を含有するG22(Sied-Chemie社製)である。この触媒中のバリウムを例えばマグネシウム又はカルシウムで代えると、これは、バリウム含有触媒の約60%の活性及び約90%の選択率を有するだけである。触媒の製造は、文献Houben-WeylのMethoden der organischen Chemie、第4版(1955)(Georg Thieme Verlag Stuttgart)4/2巻、180～183頁から公知である。亜クロム酸バリウムの代りに、この触媒は、亜クロム酸カルシウム又は亜クロム酸マグネシウムを含有していてもよい。

【0020】前記の触媒G22は、3×3及び4、5×4、5mmの錠剤形で使用することができる。この触媒は、使用の前に160～220℃の温度で、水素を用いる還元により活性化するのが有利である。

【0021】高いバリウム含有率の触媒を使用すると、既に、充分な選択率が生じるが、本発明方法では、反応成分に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属水酸化物及び/又はアルカリ土類金属水酸化物を添加するのが望ましい手段である。この手段により、アルキル交換反応及び不均化を特に有利に抑制することができる。この際、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物が液状の反応成分に連続的に供給される場合に、この作用が強化されて現れることは意図外のことであった。この作用は、アルカリ金属成分が触媒成形体に供給される場合には弱く現われる。

【0022】この反応速度は非常に高く、直ちに、毎時、触媒量11当り3級アミン1190～500重量部を得ることができる。

【0023】触媒は、一般に、本発明の方法では、長時間にわたって(例えば3～5時間)、その活性及び選択性を保持する。

【0024】化合物I及びII及びアルコール $\text{R}^3-\text{OH}$ 中の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は次のものを表わす： $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ ：

—相互に独立して

— $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $i$ -ペンチル、 $s$ -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、 $n$ -ヘキシル、 $i$ -ヘキシル、 $s$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $i$ -ヘプチル、 $n$ -オクタチル、 $i$ -オクタチル、 $n$ -ノニル、 $i$ -ノニル、 $n$ -デシル、 $i$ -デシル、 $n$ -ウンデシル、 $i$ -ウンデシル、 $n$ -ドデシル及び $i$ -ドデシル、有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $i$ -ペンチル、 $s$ -ペンチル、ネオ

5

ーベンチル、1, 2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、s-ヘキシル、n-ヘプチル、i-ヘプチル、n-オクチル及びi-オクチル、殊に有利に、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル及びi-ブチル。

【0026】アルコールR<sup>3</sup>-OHとしては、殊に、1価の脂肪アルコールR<sup>3</sup>-OH、例えばエタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール又はs-ブタノール、ヘキサノール及びデカノールが好適である。

【0026】2級アミンIとしては、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン及びエチル-n-ヘキシルアミンが好適である。

【0027】ジメチル脂肪アルキルアミンの型の3級アミンI（その脂肪アルキル基は、一般に、C-数>8を有する）は、特に、4級アンモニウム化合物例えば相転移触媒-軟質すず基剤（Phasentransferkatalysator-en-Weichspueller）又は殺菌剤の製造のために特に重要である（Roempp-Chemielexikon, 8版, 1987, 5巻, 3438~3439頁）。

【0028】低分子量の2級トリアルキルアミンIは、工業的に多大に、例えば、ポリウレタン又はエポキシ樹脂の製造用の触媒として利用される。

【0029】

【実施例】例中「部」は「重量部」であり、これは、容量部に対し、「kg」対「l」のように挙動する。

【0030】例1

エチルジメチルアミンの連続的製造のために、工業用品質の液化されたジメチルアミン及びトルオール1, 2%で活性されたエタノール共沸混合物（エタノール95, 6%, 水4, 4%）を使用した。

【0031】アミノ化は、反応内容積1000容量部を有する垂直に立っている反応管中で実施した。この反応管の直径対長さの比は1:40であった。

【0032】加熱ジャケット内でポンプ循環された有機熱媒体を用いて、この反応管は熱安定化することができた。この反応管中に触媒G22（Sued-Chemie AG）700容量部を充填した。この触媒は、長さ3

6

mm、直径3mmの寸法の内筒部を有した。この触媒は還元され、即ち、活性化され、活性損失の前に、デカノールでの上位化（Uebersteilung）によって保護された。

【0033】予め活性化されていない形の触媒を使用する場合は、次の方法で活性化し、水素で還元することができる：毎時、エタノール約300容量部を触媒上から流し、これに下から上方に、180~200℃で、まず酸素/水素混合物を、かつ後に、純粋な水素を導通させる。この触媒の活性化は、エタノール共沸混合物中に還元水が付加的に検出できなくなった場合に終了している。

【0034】アミノ化の実施のために、特に、200℃で毎時、エタノール300部及びジメチルアミン100部を全圧50バール（水素分圧約10バール）で、下から上方に導入する。受器の頂部から、毎時、水素約0, 1N容量部が排ガスとして出た。この受器を出る反応生成物は、ガスクロマトグラフィ分析及び蒸留分析によれば本不含有で計算して、次の組成を有した：

|            |          |
|------------|----------|
| トリメチルアミン   | <0, 1重量% |
| メチルエチルアミン  | <0, 1重量% |
| ジメチルアミン    | 0, 2重量%  |
| ジメチルエチルアミン | 80 重量%   |
| ジメチルメチルアミン | <0, 1重量% |
| エタノール      | 3, 8 重量% |
| トルオール      | 1, 5重量%  |

蒸留により、この粗製混合物から、純度99, 8%以上のジメチルエチルアミンを取得することができる。

【0035】例2

例1と同様に操作し、ジエチルアミン8部とエタノール1部とからなる混合物をアルキル化する。全圧（反応混合物の分圧と水素分圧）は50バールであり、反応温度は210℃である。この触媒700容量部上に、下から上方に、毎時、ジエチルアミンとエタノールとからの混合物1000容量部を加える。無水で計算して次の組成を有する反応生成物が生じる：

|          |          |
|----------|----------|
| 不明分      | <0, 1FL% |
| モノエチルアミン | <0, 1FL% |
| ジエチルアミン  | 48, 9FL% |
| トリエチルアミン | 49, 6FL% |
| エタノール    | 0, 2FL%  |